

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-348205

(43)Date of publication of application : 18.12.2001

(51)Int.Cl.

C01B 3/38  
B01D 53/22  
B01D 71/02  
B01J 35/04  
C01B 3/56  
// C07C 5/333  
C07C 11/06  
C07C 11/08

(21)Application number : 2000-165289

(71)Applicant : MITSUBISHI KAKOKI KAISHA LTD

(22)Date of filing : 02.06.2000

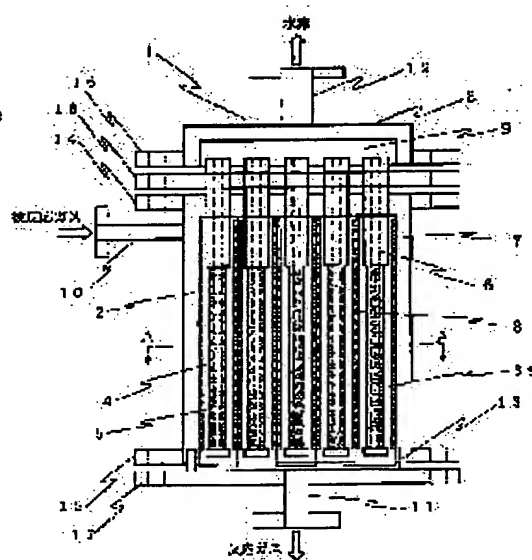
(72)Inventor : TANIGUCHI HIROYUKI

## (54) MEMBRANE REACTOR

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a membrane reaction free from the direct contact of a hydrogen separation membrane with a catalyst, capable of easily attaching and detaching them, preventing the occurrence of pin holes of the hydrogen separation membrane with excellent maintenance property, and having improved durability.

**SOLUTION:** A membrane unit composed of a honeycomb catalyst formed by carrying a catalyst on a honeycomb porous carrier and the cylindrical hydrogen separation membrane selectively permeating hydrogen passed through a cavity of the honeycomb catalyst is provided in a reaction chamber.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-348205

(P2001-348205A)

(43) 公開日 平成13年12月18日 (2001. 12. 18)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード* (参考)
C 0 1 B 3/38		C 0 1 B 3/38	4 D 0 0 6
B 0 1 D 53/22		B 0 1 D 53/22	4 G 0 4 0
	71/02	71/02	5 0 0 4 G 0 6 9
B 0 1 J 35/04	3 0 1	B 0 1 J 35/04	3 0 1 H 4 H 0 0 6
C 0 1 B 3/56		C 0 1 B 3/56	Z

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 5 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-165289(P2000-165289)

(22) 出願日 平成12年6月2日 (2000. 6. 2)

(71) 出願人 000176752

三菱化工機株式会社

神奈川県川崎市川崎区大川町2番1号

(72) 発明者 谷口 浩之

神奈川県川崎市川崎区大川町2番1号 三

菱化工機株式会社内

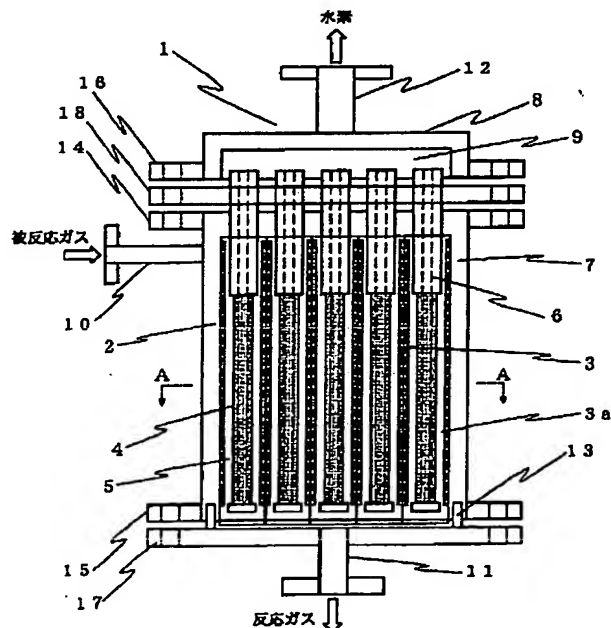
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 メンブレンリアクタ

(57) 【要約】

【課題】 水素分離膜と触媒が直接接触すること無く、それらの装着及び脱着が容易で、メンテナンス性がよいため、水素分離膜のピンホール発生を防止することができ、耐久性が向上するメンブレンリアクタを提供する。

【解決手段】 ハニカム状多孔質担体に触媒を担持したハニカム触媒と、ハニカム触媒の空洞内に挿通された水素を選択的に透過する筒状水素分離膜とからなるメンブレンユニットを反応室内に設けたことを特徴とするメンブレンリアクタ。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】ハニカム状多孔質担体に触媒を担持したハニカム触媒と、ハニカム触媒の空洞内に挿通された水素を選択的に透過する筒状水素分離膜とからなるメンブレンユニットを反応室内に設けたことを特徴とするメンブレンリアクタ。

【請求項 2】水素排出口を具備する水素室と被反応ガス入口及び反応ガス出口を具備する反応室を隣設して設け、反応室内にハニカム状多孔質担体に触媒を担持したハニカム触媒と、ハニカム触媒の空洞内に挿通された水素を選択的に透過する筒状水素分離膜とからなるメンブレンユニットを設け、筒状水素分離膜の水素透過側が水素室と連通したことを特徴とするメンブレンリアクタ。

【請求項 3】筒状水素分離膜が無機多孔質担体の少なくとも一方の表面にパラジウム膜又はパラジウムを主体としたパラジウム合金膜を被着してなることを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 のいずれか 1 項に記載のメンブレンリアクタ。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、水蒸気改質反応や脱水素反応などの触媒による水素生成反応を、水素分離膜を利用して行うメンブレンリアクタに関する。

【0002】

【従来の技術】従来、メタンやメタノールなどの炭化水素を、ニッケル触媒やルテニウム触媒を用いて水蒸気改質し、水素含有ガスを製造する炭化水素類の水蒸気改質反応やプロパンやn-ブタンなどを、白金触媒を用いて脱水素反応し、プロピレンやn-ブチレンなどを製造する炭化水素類の脱水素反応などに、前記触媒と水素を選択的に透過する無機水素分離膜とを組み合わせて設けたメンブレンリアクタが発明されている。

【0003】特開平5-194281号公報及び特開平5-317708号公報などには炭化水素の脱水素反応用のメンブレンリアクタが開示されており、また、特開平1-219001号公報及び特開平6-40702号公報などには炭化水素の水蒸気改質反応用のメンブレンリアクタが開発されている。

【0004】前記各公報に記載されたメンブレンリアクタは、いずれも無機多孔質担体の少なくとも一方の表面にパラジウム膜又はパラジウムを主体としたパラジウム合金膜を被着してなる水素分離膜の周囲に夫々の触媒を充填してなり、炭化水素類を触媒反応で、改質反応又は脱水素反応させ、反応により生成した水素が直ちに水素分離膜を透過して排出される構造となっている。前記の反応はいずれも熱力学的平衡反応であり、温度又は原料濃度を高くするか、生成物濃度を低くすることにより反応が促進されるため、メンブレンリアクタでは、反応効率を高く維持することができる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】前記従来のメンブレンリアクタでは、触媒と1~50 $\mu$ mの極めて薄い膜である水素分離膜が直接接触しているため、水素分離膜に傷が付きピンホールが生じ易く、また、触媒に担持されている金属が水素分離膜を形成するパラジウムなどと金属拡散を起こして合金化し、水素分離性能を低下させる問題がある。更に従来のメンブレンリアクタにおいては、触媒の充填、水素分離膜や触媒の取り出しなども複雑であり、メンテナンスに手数がかかる問題もある。

10 【0006】また、触媒と水素分離膜が直接接触しないように、水素分離膜の周囲に多孔質の金属或いはセラミックス製のシートや管を設け、分離膜を保護するメンブレンリアクタもある（特開平8-73201号）が、シート状の保護部材では、強度的に弱いため、完全には水素分離膜のピンホール発生を防止することは困難であり、メンテナンス性も改善されない。更に、金属製のシートを使用する場合は、材質や使用条件によって、水素分離膜を形成するパラジウムなどと金属拡散を起こして合金化し、水素分離性能を低下させる問題がある。また、管状の保護部材では、構造が複雑となると共に、保護部材が水素の透過性を阻害してメンブレンリアクタの利点を少なくする問題がある。

【0007】本発明は、前記の問題に鑑みてなされたものであり、水素分離膜と触媒が直接接触すること無く、それらの装着及び脱着が容易で、メンテナンス性がよい

20 ため、水素分離膜のピンホール発生を防止することができ、耐久性が向上するメンブレンリアクタを提供する目的で成されたものである。

【0008】

30 【課題を解決するための手段】前記目的を達成するための本発明の要旨は、請求項 1 に記載の発明においては、ハニカム状多孔質担体に触媒を担持したハニカム触媒と、ハニカム触媒の空洞内に挿通された水素を選択的に透過する筒状水素分離膜とからなるメンブレンユニットを反応室内に設けたことを特徴とするメンブレンリアクタである。前記の構成により、水素分離膜と触媒が直接接触することが無いため、触媒により、水素分離膜に傷が付きピンホールを生じる恐れがなく、また、触媒に担持されている金属が水素分離膜を形成するパラジウムなどと金属拡散を起こして合金化し、水素分離性能を低下させる恐れもない。更に、それらの装着及び脱着が容易で、メンテナンス性がよい

40 ため、水素分離膜のピンホール発生を防止することができ、耐久性が向上する。

【0009】また、請求項 2 に記載の発明においては、水素排出口を具備する水素室と被反応ガス入口及び反応ガス出口を具備する反応室を隣設して設け、反応室内にハニカム状多孔質担体に触媒を担持したハニカム触媒と、ハニカム触媒の空洞内に挿通された水素を選択的に透過する筒状水素分離膜とからなるメンブレンユニットを設け、筒状水素分離膜の水素透過側が水素室と連通し

50

たことを特徴とするメンブレンリアクタである。前記の構成により、水素分離膜と触媒が直接接触することが無いため、触媒により、水素分離膜に傷が付きピンホールを生じる恐れがなく、また、触媒に担持されている金属が水素分離膜を形成するパラジウムなどと金属拡散を起こして合金化し、水素分離性能を低下させる恐れもない。更に、それらの装着及び脱着が容易で、メンテナンス性がよいため、水素分離膜のピンホール発生を防止することができ、耐久性が向上すると共に、高純度水素を効率的且つ容易に分離することができる。

【0010】請求項3に記載の発明においては、請求項1又は請求項2のいずれか1項に記載のメンブレンリアクタが、筒状水素分離膜が無機多孔質担体の少なくとも一方の表面にパラジウム膜又はパラジウムを主体としたパラジウム合金膜を被着してなることを特徴とする。前記の構成により、請求項1～請求項4のいずれか1項に記載のメンブレンリアクタの効果と共に、耐熱性、耐食性及び水素透過性の極めて高い水素分離膜に限定したことにより、膜の寿命を延ばし、長期間効率的に水素分離を行うことができる。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明の実施の形態を図面に基いて説明する。図1は本発明の一実施の形態のメンブレンリアクタの縦断面図、図2は図1のA-A視のメンブレンユニットの断面図である。

【0012】符号1はハニカム状多孔質担体に触媒を担持したハニカム触媒3と、ハニカム触媒3の空洞3a内に挿通された、水素を選択的に透過する筒状水素分離膜4とからなるメンブレンユニット2が、反応室5内に設けられたメンブレンリアクタであり、両端にフランジ14、15を具備するケーシング7及び両端面を夫々覆蓋する端板17、18により反応室5が形成され、反応室5の一端側に装着される端部にフランジ16を具備する蓋体8と端板18により水素室9が形成されている。

【0013】また、反応室5及び水素室9は、フランジ14、端板18とフランジ16及びフランジ15と端板17を夫々ボルト、ナット又はクランプなどの適宜な締着部材で締着することにより形成され、反応室5には被反応ガス入口10及び反応ガス出口11が具備され、水素室9には水素排出口12が具備されている。更に、反応室5に内設されたハニカム触媒3は、端板17に具備された固定部材13により固定されている。

【0014】前記ハニカム触媒3は、円柱体の両端面に渡って貫通して穿孔された、断面が六角形の空洞3aが、周方向に一定間隔で多数併設されてなるが、その形状は、円柱体以外にも矩形体や多角体でもよく、また、空洞3aも断面が円形や矩形などであってもよい。なお、ハニカム触媒3は、製造目的とする反応物などによって適宜な材料が使用されるが、例えば、脱水素反応では、セラミックス、活性炭又は金属をハニカム担体と

し、白金、ニッケル又は銅などが触媒成分として担持されたハニカム触媒3が用いられ、また、水蒸気改質反応では、セラミックス、活性炭又は金属をハニカム担体とし、ニッケル又はルテニウムなどが触媒成分として担持されたハニカム触媒3が用いられる。なお、担体への触媒担持方法は、含浸法、イオン交換法又はCVD法などが適宜に適用される。

【0015】水素分離膜4は、一方端が閉塞された円筒体であり、水素分離膜4はハニカム触媒3の空洞3aの長さよりも短く設定され、反応ガス出口11側に位置して設けられ、被反応ガス入口10側の開放端部には、水素分離膜を形成しない金属管やセラミックス管などの接合管6が接続され、接合管6は、端板18を貫通して水素室9と連通し、ハニカム触媒3の空洞3a部の間隔を考慮して多数が端板18に併設固定されている。なお、水素分離膜4は、セラミックス、ガラス又は金属などの無機多孔質担体の、少なくとも一方の表面にパラジウム膜又はパラジウムを主体としたパラジウム合金膜が被着されて形成されているが、無機多孔質担体の孔径を水素選択透過するように調整した水素分離膜4であってもよい。また、水素分離膜4の長さは、ハニカム触媒3の空洞3aの長さよりも短く設定するのが、水素分圧が高い状態で分離するため、水素分離効率がよく好みましいが、本発明はその構造には限定されない。なお、水素分離膜の製造方法は、化学メッキ法、電気メッキ法又は気相法などが適宜に適用され、製造される水素分離膜の膜厚は、1～50mmが好ましい。

【0016】次に、前記構成のメンブレンリアクタの組み立てについて述べる。ケーシング7内にハニカム触媒3を内設して、端板17に具備された固定部材13により固定し、フランジ15及び端板17をボルト、ナット又はクランプなどの適宜な締着部材で締着する。端板17の反対側のケーシング7開口から、接合管6を介して端板18に併設固定された筒状水素分離膜4群を、ハニカム触媒3の空洞3a内に、ハニカム触媒3に接触しないように挿通してメンブレンユニット2を形成する。蓋体8を端板18に被せ、フランジ14、端板18及びフランジ16をボルト、ナット又はクランプなどの適宜な締着部材で締着することにより、触媒反応で生成した水素が水素分離膜を透過し、接合管6を経て水素室9に流入する構造の反応室5及び水素室9からなるメンブレンリアクタ1が組み立てられる。

【0017】前記のように極めて容易にメンブレンリアクタ1が組み立てられると共に、水素分離膜4とハニカム触媒3が直接接触することが無いため、ハニカム触媒3により、水素分離膜4に傷が付きピンホールを生じる恐れがなく、また、ハニカム触媒3に担持されている金属が水素分離膜4を形成するパラジウムなどと金属拡散を起こして合金化し、水素分離性能を低下させる恐れもない。

5

【0018】次に、前記構成のメンブレンリアクタにより炭化水素を水蒸気改質して高純度水素を回収する方法について述べる。水蒸気が混合された炭化水素の被反応ガスを被反応ガス入口10から反応室5内に供給し、所定の改質反応温度でハニカム触媒3と接触させて改質し、水素含有ガスを製造すると共に、生成した水素を直ちに水素分離膜4から透過させ、接合管6を介して水素室9に導入し、水素排出口12から系外に排出して高純度水素として回収する。また、反応ガスは、反応ガス出口11から系外に排出して燃料ガスなどとして使用される。

【0019】前記において、反応により生成した水素を直ちに水素分離膜を透過させて分離し、生成物濃度を低くするため、熱力学的平衡反応である水蒸気改質反応が促進されることになる。このことは、脱水素反応においても同様の作用を有する。また、水素分離膜4部がハニカム触媒3の長さよりも短く設定され、反応ガス出口11側に位置して設けられ、あらかじめ触媒反応により水素が生成され、水素分圧が高められてから水素が分離されるため、水素を効率的に分離することができる効果もある。

【0020】

【発明の効果】本発明は、水素分離膜と触媒が直接接すること無く、それらの装着及び脱着が容易で、メンテナンス性がよいため、水素分離膜のピンホール発生を防\*

6

\*止することができ、耐久性が向上したメンブレンリアクタである。

【図面の簡単な説明】

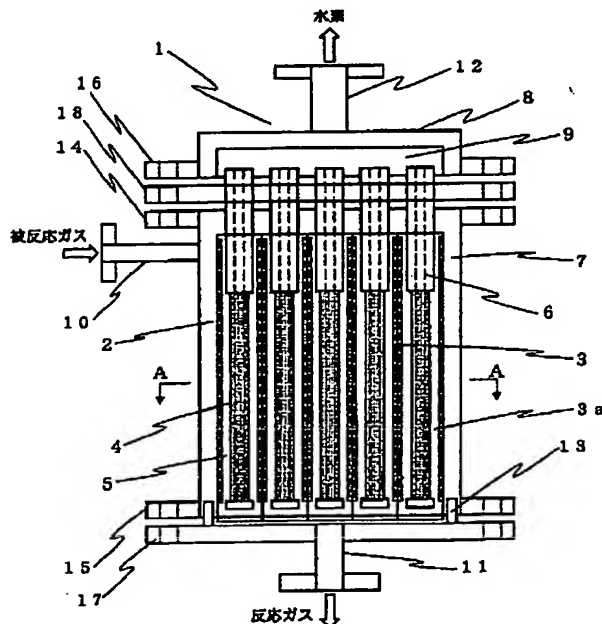
【図1】本発明の一実施の形態のメンブレンリアクタの縦断面図

【図2】図1のA-A視のメンブレンユニットの断面図

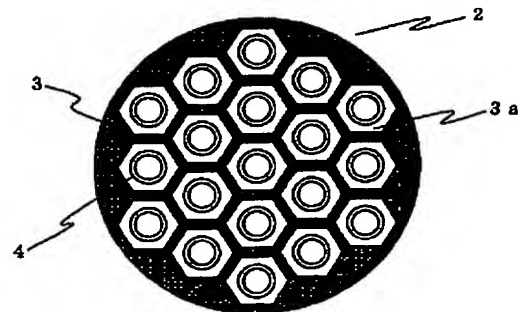
【符号の説明】

- 1：メンブレンリアクタ
- 2：メンブレンユニット
- 3：ハニカム触媒筒状水素分離膜
- 3a：空洞
- 4：筒状水素分離膜
- 5：反応室
- 6：金属管
- 7：ケーシング
- 8：蓋体
- 9：水素室
- 10：被反応ガス入口
- 11：反応ガス出口
- 12：水素排出口
- 13：固定部材
- 14、15、16：フランジ
- 17、18：端板

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.

識別記号

F I

ターム(参考)

// C 0 7 C 5/333

C 0 7 C 5/333

11/06

11/06

11/08

11/08

F ターム(参考) 4D006 GA41 HA21 JA10A JA14A  
 JA18A JA27A JA70A MA02  
 MB04 PB18 PB66 PC69  
 4G040 DA03 DB05 EA02 EA03 EA06  
 EB33 EC03 FA02 FB09 FC01  
 FE01  
 4G069 AA03 AA11 BA08A BA13A  
 BA17 BC31A BC68A BC75A  
 CB07 CC17 CC25 EA18 EA28  
 EB10  
 4H006 AA04 AC12 BA26 BD81